

See P 14910

L13 ANSWER 1 OF 3 WPIDS COPYRIGHT 2000 DERWENT INFORMATION LTD

AN 1988-319483 [45] WPIDS

PI JP 63236729 A 19881003 (198845)\* 5p

JP 05027577 B 19930421 (199319) 5p C03B037-027

TI Prodn. of chalcogenide \*\*\*glass\*\*\* fibre having core-clad structure - includes inserting chalcogenide \*\*\*glass\*\*\* \*\*\*rod\*\*\* into inner \*\*\*melting\*\*\* \*\*\*pot\*\*\* and chalcogenide \*\*\*glass\*\*\* tube into outer \*\*\*pot\*\*\*

PA (HISA-N) HISANKABUTSU GLASS; (HISA-N) HISANKABUTSU GLASS KENKYU

AB JP 63236729 A UPAB: 19930923

In the prodn. of chalcogenide \*\*\*glass\*\*\* fibre having core-clad structure, a chalcogenide \*\*\*glass\*\*\* \*\*\*rod\*\*\* is inserted into an inner \*\*\*melting\*\*\* \*\*\*pot\*\*\* of a tubular double \*\*\*melting\*\*\* \*\*\*pot\*\*\* where a spinning nozzle is provided at the bottom, and a chalcogenide \*\*\*glass\*\*\* tube having lower refractive index than the \*\*\*glass\*\*\* \*\*\*rod\*\*\* is inserted into the outer \*\*\*melting\*\*\* \*\*\*pot\*\*\*. Only the part of the tube and the \*\*\*rod\*\*\* near the spinning nozzle are heated at a temp. higher than the \*\*\*glass\*\*\* transition temp., and the tube and the \*\*\*rod\*\*\* are drawn from the nozzle simultaneously.

USE/ADVANTAGE - Chalcogenide \*\*\*glass\*\*\* fibre having core-clad structure with improved IR permeability can be produced.

1/2

IC C03B037-02; G02B006-00

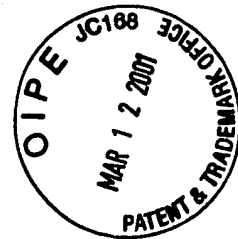
ICM C03B037-027

ICS C03B037-02; G02B006-00

DC L01 P81 V07

PRAI JP 1987-68105 19870324

TRANSLATION



German Patent and Trademark Office

Munich

July 18, 2000

File ref.: 199 63 867.5 - 45  
Your file: P 14910  
Applicant No.: 9320032

Schott Glass

Dr. Weitzel & Partner  
Patent Attorneys  
Heidenheim

Examination petition effectively lodged on April 17, 2000.

\* \* \* \* \*

In this action the following prior art references are mentioned for  
the first time...

- (1a) Derwent Abstract for JP 63-236729 A
- (1b) PAJ Abstract for JP 63-236729 A
- (1c) JP 63-236729 A

RECEIVED  
MAR 14 2001  
TC 1700 MAIL ROOM

Claim 1 relates to a device for the remelting of glass bars,  
analogously with a receiving shell for the glass bar and with a  
crucible that has a run-off thereunder as well as a heating device  
for the crucible contents.


For this, reference is made to (1). From (1) there emerges a device for the remelting of glass bars, with a receiving shell 1 for the glass bar 3 and a crucible 2 that has a run-off thereunder as well as a heating device for the crucible contents, cf. in particular (1c), Fig. and (1b).

Claim 1, therefore is not allowable; with claim 1 there also fall the claims 2 to 10 in the absence of independently patentable features. For claims 2 to 7, cf. likewise (1c), Fig. 1 and (1b).

Claim 11 relates to a process for the remelting of glass bars, analogously a glass bar is introduced into the receiving shell, the lower end of which (bar) is heated above the softening temperature and the melting-off process is controlled in such manner that a continuous melt stream flows into the melt bath located under the glass bar.

For this, too, reference is made to (1), cf. above particulars (Angaben) for claim 1 (according to the particulars in the specification to the application the receiving shell can plunge into the melt bath, cf. page 6, lines 15-16).

Claim 11, therefore, is no allowable; with claim 11 there also fall the claims 12 to 14 in the absence of independently patentable measures.



With this state of affairs the granting of a patent cannot be placed in prospect; on the contrary, it is necessary to reckon with the rejection of the application.

Examiner's Office for Class C 03 B

Dr. Pötschke / S /

(Tel.: 4339)

Attachment: Photostat of 1 prior art reference.

*zu P 14910*

## PRODUCTION OF CHALCOGENIDE GLASS FIBER HAVING CORE CLAD STRUCTURE

Patent Number: JP63236729  
 Publication date: 1988-10-03  
 Inventor(s): NISHII JUNJI; others: 03  
 Applicant(s): HISANKABUTSU GLASS KENKYU KAIHATSU KK  
 Requested Patent: ☐ JP63236729  
 Application Number: JP19870068105 19870324  
 Priority Number(s):  
 IPC Classification: C03B37/027 ; G02B6/00  
 EC Classification:  
 Equivalents: JP1822383C, JP5027577B

### Abstract

**PURPOSE:** To prevent occurrence of oxidation and devitrification of glass in spinning and promote formation of a fiber having a core clad structure and excellent infrared transmitting properties, by adopting a specific constitution in a spinning method in producing a chalcogenide glass fiber by a double crucible method.

**CONSTITUTION:** A chalcogenide glass rod 3 is inserted into the inner crucible 1 of a cylindrical double crucible having a spinning nozzle at the bottom thereof and a chalcogenide glass tube 4 having a higher refractive index than that of the chalcogenide glass rod 3 is inserted into the outer crucible 2. The interior and exterior of the crucibles 1 and 2 are kept in an inert gas atmosphere (a gas is fed from inert gas inlets 7, 8 and 9) to heat only the tube 4 and rod 3 near the spinning nozzle at a higher temperature than glass transition temperature (with a heater 11) to simultaneously take out the glass tube 4 and glass rod 3 from the spinning nozzle of the crucible.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-236729

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>C 03 B 37/027  
G 02 B 6/00

識別記号

3 5 6

庁内整理番号

Z-7344-4G  
A-7370-2H

③ 公開 昭和63年(1988)10月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 コアークラッド構造を有するカルコゲナイドガラスファイバーの製造方法

⑭ 特 願 昭62-68105

⑮ 出 願 昭62(1987)3月24日

⑯ 発 明 者 西 井 準 治 神奈川県小田原市板橋948-3 オレンジコーポB-201号  
 ⑯ 発 明 者 稲 川 郁 夫 神奈川県小田原市中町3丁目1-12 明和コーポ105号  
 ⑯ 発 明 者 森 本 詔 三 神奈川県小田原市久野189-3 佐々木方  
 ⑯ 発 明 者 山 岸 隆 司 兵庫県伊丹市南野飛田1006-25  
 ⑰ 出 願 人 非酸化物ガラス研究開発 東京都港区新橋5丁目11番3号  
 発株式会社  
 ⑱ 代 理 人 弁理士 朝倉 正幸

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

コアークラッド構造を有するカルコゲ  
ナイドガラスファイバーの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1 下部に紡糸ノズルを有する円筒形二重ルツボの内側ルツボにカルコゲナイドガラスロッドを、外側ルツボに該ガラスロッドよりも屈折率が低いカルコゲナイドガラスチューブをそれぞれ挿入し、ルツボ内部及びルツボ外部を不活性ガス雰囲気保持し、紡糸ノズル近傍のチューブ及びロッドのみをガラス転移温度よりも高い温度に加熱しながらガラスチューブとガラスロッドを同時にルツボの紡糸ノズルから引き出すことを特徴とするコアークラッド構造を有するカルコゲナイドガラスファイバーの製造方法。

2 チューブ及びロッドの加熱温度がこれらを $10^3 \sim 10^8$ ボイズの粘度に保持できる温度であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 ルツボ内のチューブ及びロッドを加熱するに際

して、内側ルツボ内及び外側ルツボ内をそれぞれ独立に不活性ガスにて加圧することとを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

4 ルツボ内の不活性ガスの圧力が $5 \text{ kg/cm}^2$ 以下であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。

5 ルツボ内のチューブ及びロッドを加熱するに際して、チューブ及びロッドの上端にそれぞれ荷重をかけることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第3項記載の方法。

6 チューブ及びロッドの上端にかかる荷重が $10 \text{ kg/cm}^2$ 以下であることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は赤外透過性に優れたコアークラッド構造を有するカルコゲナイドガラスファイバーの製造方法に関する。

## 〔従来の技術〕

カルコゲナイドガラスは赤外透過性及び耐候性

に優れた赤外ファイバー用材料であって、既に数多くのガラス組成が報告されている(例えばZ.U. Borisova, Glassy Semiconductor Planumpress, New York, 1981)。これらのカルコゲナイドガラス組成の中で、波長 $10\mu\text{m}$ 付近、すなわち炭酸ガスレーザー光線の波長領域の光を低損失で透過し得るものは、Teの含有量が50モル%以上であるGe-Se-Te系であって、そのファイバー化が検討されている(例えば、勝山俊夫、松村宏善、電子通信学会全国大会(昭和60年3月)予稿集p4-256)。しかし、Te含有量の高いガラスファイバーは機械的強度が低いため、樹脂コーティング等による補強をしなければ実用性に乏しい。ところが、波長 $10\mu\text{m}$ 付近は各種樹脂材料の吸収領域であるため、その波長領域の赤外線を吸収する。従って、このような樹脂材料をカルコゲナイドガラスファイバーの外周に直接コーティングすることはできない。

この問題点はカルコゲナイドガラスファイバーをコアークラッドの二重構造にした後、その外周を樹脂でコーティングすることによって解決され

インチューブ法が、石英ガラスファイバーの製造に従来から利用されている。しかし、カルコゲナイドガラスは、僅かな温度変化でも粘度が著しく変動するうえ、その紡糸は非酸化性雰囲気で行わなければならないため、ロッドインチューブ法をそのままカルコゲナイドガラスファイバーの製造に利用することはできない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記したように、従来のロッドインチューブ法や二重ルツボ法をそのままカルコゲナイドガラスに適用しても、紡糸中にガラスの酸化や失透を伴うために、所望の赤外透過性ガラスファイバーを得ることができない。本発明はカルコゲナイドガラスを紡糸する際に懸念される酸化や失透の問題を払拭して、カルコゲナイドガラスから赤外透過性に優れたコアークラッド構造のファイバーを製造可能ならしめる新しいガラスファイバー製造法を提供する。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明に係るガラスファイバー製造法は、下部

る。コアークラッド構造を有するガラスファイバーの製造法としては、二重ルツボ法が知られている(金森照寿等、電気通信研究所、研究実用化報告、32(1983),2737)。この方法はコアとなるガラスを内側のルツボに、クラッドとなるガラスを外側のルツボにそれぞれ挿入して溶融し、二重ルツボの底部に設けた紡糸ノズルから両ガラスを同時に押し出してファイバーとするものである。しかし、上記したようにTe含有量が50モル%と高いカルコゲナイドガラス系は、結晶化に対する熱的安定性が低いため、またAs及びSe等の蒸気圧が高い成分を含むカルコゲナイドガラス系は、高温状態でのガラス成分の蒸発によって組成変動が起るために、上に述べた二重ルツボ法ではコアークラッド構造のカルコゲナイドガラスファイバーを定常的に製造することが困難である。

このほか、コアークラッド構造を有するガラスファイバーの製造方法として、クラッドとなるチューブ状のガラスの中にコアとなるロッド状のガラスを挿入し、その先端部を溶融紡糸するロッド

に紡糸ノズルを有する円筒形二重ルツボの内側ルツボにカルコゲナイドガラスロッドを、外側ルツボに該ガラスロッドよりも屈折率が低いカルコゲナイドガラスチューブをそれぞれ挿入し、ルツボ内部及びルツボ外部を不活性ガス雰囲気に保持し、紡糸ノズル近傍のチューブ及びロッドのみをガラス転移温度よりも高い温度に加熱しながらガラスチューブとガラスロッドを同時にルツボの紡糸ノズルから引き出してコアークラッド構造を有するカルコゲナイドガラスファイバーを得ることからなる。

〔作 用〕

本発明の方法に於いて、紡糸ノズル近傍に位置するガラスチューブ及びガラスロッドを加熱するに際しては、予め二重ルツボ内部及びルツボ外周のノズル近辺を不活性ガスにて充分置換しておくことが望ましい。この置換が不十分であると、ガラスチューブ及びガラスロッドが加熱時に水蒸気や酸素で侵蝕されることがあるからである。加熱は二重ルツボ内部及びルツボの紡糸ノズル近傍を

不活性ガス雰囲気中に保持し、紡糸ノズル近傍に位置するガラスチューブ及びガラスロッドに対して局部的に行なわれ、これらがガラス転移温度以上に加熱されて流動化した後は、ルツボ内のガス圧及び／又はガラスチューブ及びガラスロッドに加えられる荷重によって直ちに紡糸される。従って、紡糸工程中にガラスが酸素で侵されることがなく、また、ファイバーが切断されることもない。そしてまた、長時間ガラス転移温度以上の温度にさらされることがないので、ガラスに欠陥が生ずる心配もない。

加熱温度はガラスチューブ及びガラスロッドを  $10^3 \sim 10^8$  ボイズの範囲の粘度に保持できる温度域であることが好ましい。ガラスの粘度が  $10^3$  ボイズより低くなると、両ガラスの欠陥傾向が増大したり、得られるファイバーの真円度が低下することがある。また、ガラスの粘度が  $10^8$  ボイズより高い場合は、ガラスが粘性流動しにくくなるため、紡糸に要するルツボ内圧及び／又は荷重を増大しなければならず、このためにファイバー径の

制御が困難になるうえ、紡糸に際しての繰引き速度が遅くなり、生産性が低下する。

紡糸ノズルの近傍に位置するガラスチューブとガラスロッドは上記の温度域に加熱され、紡糸ノズルから同時に紡糸される。この場合、ガラスチューブ及びガラスロッドに格別荷重をかけなくても、それぞれの自重のみで紡糸することができるが、加熱温度に於けるガラスチューブ及びガラスロッドの粘度が異なる場合は、その粘度差に応じて内側ルツボの内圧と外側ルツボの内圧をそれぞれ不活性ガスにて加圧することにより、また粘度差がない場合は、内側ルツボの内圧と外側ルツボの内圧を同じ圧力に不活性ガスで加圧することにより、紡糸温度を下げ、紡糸に際してのガラスの欠陥を抑制することができる。しかし、その場合でも不活性ガス圧力は  $5 \text{ kg/cm}^2$  以下、好ましくは  $0.1 \sim 3 \text{ kg/cm}^2$  の範囲とすべきであって、 $5 \text{ kg/cm}^2$  を越える過剰加圧はファイバー径の制御を困難にし、ファイバーの真円度を低下させる。

また、加熱温度に於けるガラスチューブ及びガ

ラスロッドの粘度が著しく異なる場合及び得られるファイバーのコア径とクラッド径の比率を厳密に制御したい場合には、ガラスチューブ及びガラスロッドの上端にそれぞれ独立の荷重を加えることが有効である。しかし、余り荷重をかけ過ぎるとガラスチューブやガラスロッドが破壊される虞れがあり、ファイバー径の制御も困難になるので、荷重の上限は  $10 \text{ kg/cm}^2$  程度とすることが適当である。

#### 【実施例】

次に本発明の方法を実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

##### 実施例 1

第 1 図に示した構成の装置を使用して、本発明の方法に従いコア・クラッド構造を有するカルコゲナイドガラスファイバーを製造した。

まず、フランジ 18 の部分で装置の上部を下部から取りはずし、Ge:25 モル％、Se:13 モル％、Te:60 モル％、Ti:2 モル％の組成で、直径  $9.5 \text{ mm}$ 、長さ  $120 \text{ mm}$  のコア用ガラスロッド 3 と、Ge:24 モ

ル％、Se:16 モル％、Te:60 モル％の組成で、内径  $13 \text{ mm}$ 、外径  $17.5 \text{ mm}$ 、長さ  $120 \text{ mm}$  のクラッド用ガラスチューブ 4 を、第 1 図に示すように、底部に紡糸ノズルを備えた二重ルツボの内側ルツボ 1 及び外側ルツボ 2 の中にそれぞれ垂直に収容した。ガラスロッド 3 には  $5 \text{ kg/cm}^2$  の荷重-A を、ガラスチューブ 4 には  $20 \text{ kg/cm}^2$  の荷重-B を加えた後、耐圧ゴムチューブ 16 及びゴムパッキン 17 を介してフランジ 18 を閉じ、二重ルツボの内部及びその外周をアルゴンガスで充分置換した。

その後、二重ルツボ内への不活性ガス入口 7 及び 8 を閉じ、二重ルツボの紡糸ノズル近傍のみを局部的に加熱できるヒーター 11 を徐々に  $285^\circ\text{C}$  まで昇温する。この昇温によってルツボ内のガラスチューブとガラスロッドの先端は流動化するので、不活性ガスにて内側ルツボ 1 内を  $0.5 \text{ kg/cm}^2$  に、また外側ルツボ 2 内を  $0.8 \text{ kg/cm}^2$  に加圧し、流動化したガラスチューブとガラスロッドをルツボ底部の紡糸ノズルから同時に引き出した。こうして得られたファイバーを直ちにコーター 12 に導いて



紫外線硬化型樹脂13をファイバーにコーティングした後、紫外線ランプ14にて樹脂を硬化させることにより、コア径420 $\mu$ m、クラッド径550 $\mu$ m、樹脂コーティング厚30 $\mu$ m、長さ20mのカルコゲナイドガラスファイバーを得た。このファイバーの透過損失値の波長依存性を第2図に示す。また、ファイバーのガラス組成、紡糸条件及び最低透過損失値をまとめて第1表に示す。

#### 実施例2～4

ガラス組成及び紡糸条件を第1表に示すごとく変更した以外は実施例1と同様な方法でコアクラッド型カルコゲナイドガラスファイバーを調製した。各ファイバー径、紡糸条件、最低透過損失値及びその波長を第1表に示す。

#### 比較例1, 2

実施例1及び4でコアに用いたガラスロッドのみを第1図に示す装置の内側ルツボ1に入れ、ガラスチューブを使用しなかった以外は実施例1と同様な方法で樹脂クラッドファイバーを製造した。この場合の紡糸条件及びファイバー径も第1表に

示す。また、比較例1で得られた樹脂クラッドファイバーの透過損失値の波長依存性を第2図に示す。第2図から明らかな通り、樹脂クラッドファイバーは、波長5～11 $\mu$ mの領域で樹脂による吸収が生じているため、透過損失値は5dB/m程度増加した。

#### 【効果】

本発明の方法によれば、結晶化に対して安定でないために、従来のロッドインチューブ法や二重ルツボ法では製造が不可能であったコアクラッド型カルコゲナイドガラスファイバーを、ガラスの酸化や失透を伴わずに製造することができる。そして、コアクラッド型カルコゲナイドガラスファイバーは、これに樹脂をコーティングしても赤外透過性が損われることがないので、本発明の方法はカルコゲナイドガラスファイバーの実用性を高めるうえで極めて有益である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例で使用したファイバー製造装置の概略断面図である。第2図は実施例1

ガラス組成	成分	紡糸条件				透過損失	
		1	2	3	4	1	2
ガラス組成	Ge	25	24	24	24	25	24
	Si	13	16	10	10	13	16
	Te	60	60	55	50	60	50
	Ti	2	1	50	40	2	10
	As			25	40		
[wt%]		420	410	420	450	500	500
コア径 [ $\mu$ m]		550	520	550	600		
クラッド径 [ $\mu$ m]		30	30	30	30	30	30
樹脂厚 [ $\mu$ m]		5		20			
内側-A [ $\mu$ m]		20		70	00		
内側-B [ $\mu$ m]		0.5	0.8	0.3	1.0	1.0	1.0
内側ルツボ圧力 [kg/cm <sup>2</sup> ]		0.8	0.9	0.5	1.5		
外側ルツボ圧力 [kg/cm <sup>2</sup> ]		285	285	250	260	290	260
紡糸速度 [m/min]		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
加熱温度 [°C]		0.6	0.9	0.9	0.9	5.5	6.0
加熱長さ [mm]		(9.5)	(9.2)	(0.0)	(9.5)	(10.0)	(10.0)

及び比較例1で得たガラスファイバーの透過損失値の波長依存性を示すグラフである。

- 1 : 内側ルツボ
- 2 : 外側ルツボ
- 3 : コア用ガラスロッド
- 4 : クラッド用ガラスチューブ
- 5 : 荷重-A
- 6 : 荷重-B
- 7 : 内側ルツボ加圧用不活性ガス入口
- 8 : 外側ルツボ加圧用不活性ガス入口
- 9 : ルツボ外周雰囲気制御用不活性ガス入口
- 10 : ルツボ外周雰囲気制御用不活性ガス出口
- 11 : 局部加熱用ヒーター
- 12 : コーター
- 13 : 紫外線硬化型樹脂
- 14 : 紫外線ランプ
- 15 : プリントローラー
- 16 : 耐圧ゴムチューブ
- 17 : ゴムパッキン
- 18 : フランジ

非晶化物ガラス研究開発株式会社  
代理人 朝倉正幸

第 2 図

